

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-086906
(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl. C08L101/00
G02B 5/20
H01L 21/312
// G02F 1/1335

(21)Application number : 10-261329 (71)Applicant : TORAY IND INC
(22)Date of filing : 16.09.1998 (72)Inventor : NOMURA AKIKO
YOSHIOKA MASAHIRO
NAKADA KUNIHIKO

(54) THERMOSETTING RESIN SOLUTION COMPOSITION, COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting resin solution composition suitable for prevention of development of display failure and prevention of development of coating failure in liquid display devices, and color filters and liquid display devices each using the thermosetting resin solution composition.

SOLUTION: This thermosetting resin solution composition is obtained by including a thermosetting resin component and solvents wherein the solvents consist of two or more kinds of solvent component, and solvent(s) with a boiling point of $\geq 190^{\circ}\text{C}$ account(s) for 30–60 wt.% of all the solvents, and the solubility at 25°C of the thermosetting resin component per 100 g of the solvents is ≥ 35 g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermosetting resin solution constituent characterized by for the rate that this solvent consists of two or more sorts of solvent components, and the solvent component which is 190 degrees C or more of boiling points occupies to all solvents in the thermosetting resin solution constituent which comes to contain a thermosetting resin component and a solvent being 30 - 60 % of the weight, and the solubility in 25 degrees C of the thermosetting resin component to 100g of these solvents being 35g or more.

[Claim 2] The thermosetting resin solution constituent characterized by each solvent component which constitutes a solvent being 140 degrees C or more of boiling points in claim 1.

[Claim 3] The thermosetting resin solution constituent according to claim 1 or 2 characterized by a thermosetting resin component containing the compound containing at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid, and an epoxy compound.

[Claim 4] The thermosetting resin solution constituent according to claim 3 characterized by the compound containing at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid being a compound which contains at least one sort in alkoxy silane, a silanol, and a silanol condensate, and at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid in the same intramolecular.

[Claim 5] The thermosetting resin solution constituent according to claim 4 with which molecular weight of the compound which contains at least one sort in alkoxy silane, a silanol, and a silanol condensate and at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid in the same intramolecular is characterized by being in the range of 200-1000.

[Claim 6] The thermosetting resin solution constituent according to claim 4 with which molecular weight of the compound which contains at least one sort in alkoxy silane, a silanol, and a silanol condensate and at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid in the same intramolecular is characterized by being in the range of 300-500.

[Claim 7] The thermosetting resin solution constituent according to claim 4 to 6 with which the compound which contains at least one sort in alkoxy silane, a silanol, and a silanol condensate and at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid in the same intramolecular is characterized by being the reactant of amino alkoxy silane and an acid anhydride.

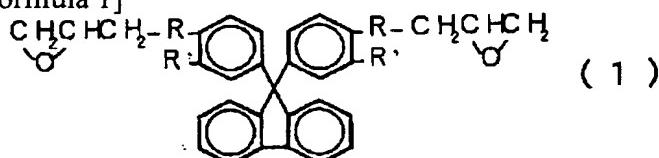
[Claim 8] The thermosetting resin solution constituent according to claim 7 with which an acid anhydride is characterized by being trimellitic anhydride.

[Claim 9] The thermosetting resin solution constituent according to claim 3 to 8 characterized by using the compound which uses as a side chain the radical in which molecular weight has the planar structure in the range of 70-1000 as an epoxy compound.

[Claim 10] The thermosetting resin solution constituent according to claim 9 with which a radical with the planar structure is characterized by being a fluorene radical.

[Claim 11] A thermosetting resin solution constituent given in either of claims 9 and 10 to which an epoxy compound is characterized by having the structure expressed with the following general formula (1).

[Formula 1]



(However, R shows -O- or -OCH₂CH₂O-, and R' shows alkyl groups, such as hydrogen or a methyl group, and an ethyl group.)

[Claim 12] The color filter characterized by consisting of a black matrix formed on the light transmission nature substrate, a coloring layer which consists of the three primary colors, and an overcoat, and forming this overcoat from a thermosetting resin solution constituent according to claim 1 to 11.

[Claim 13] The color filter according to claim 12 characterized by having two or more dot-like spacers formed of a part of coloring layer which becomes a part on a black matrix from the three primary colors, or all laminatings.

[Claim 14] A color filter given in either of claims 12 and 13 characterized by preparing a transparent electrode layer on an overcoat.

[Claim 15] The color filter according to claim 12 to 14 with which a black matrix is characterized by distributing a protection-from-light agent in resin.

[Claim 16] The liquid crystal display characterized by using a color filter according to claim 12 to 15.

[Claim 17] The liquid crystal display according to claim 16 characterized by driving liquid crystal by the thin film transistor.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] Although this invention relates to the thermosetting resin solution constituent which forms the buffer coat for semi-conductors, an interlayer insulation film, the passivation film, etc. and a color filter, and a liquid crystal display, it relates to the thermosetting resin solution constituent which has a suitable high flattening property to form overcoats, such as a color filter especially in a liquid crystal display, and the color filter which gave this overcoat, and the liquid crystal display which used this color filter further.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the electrochromatic display display device which combined the color filter for color separation with the liquid crystal device is proposed plentifully. The protection-from-light field (black matrix) with width of face with a color filter fixed here in order to raise display contrast between each pixel by consisting of picture elements of a large number which made the pixel of green [which were formed on the light transmission nature substrate / the red and green], and blue in three primary colors 1 picture element is prepared, and there are some which have arranged the overcoat and the transparent electrode if needed. The capacity which carries out flattening of the front face of a color filter to an overcoat (flattening property), The light transmission nature substrate which constitutes a lower layer, a pixel, and an adhesive property with a black matrix, An adhesive property with the encapsulant for constituting an adhesive property with the transparent electrode which constitutes the upper layer, and a liquid crystal cell, Broad properties, such as pressure resistance in the substrate lamination process at the time of manufacturing the cutoff nature of a pixel impurity component, smooth nature, lightfastness, resistance to moist heat, solvent resistance, chemical resistance, thermal resistance, and a liquid crystal cell and tough nature, are required.

[0003] As such an overcoat, thermosetting resin solution constituents, such as SHIROKISAMPORIMA, silicone polyimide, an epoxy resin, and acrylic resin, have been used conventionally.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the conventional thermosetting resin solution constituent, when applying a thermosetting resin solution to a substrate using a spin coater, there was a trouble that thickness became uneven according to the distance from the center of rotation, and this heterogeneity caused the heterogeneity (i.e., the poor display of a liquid crystal display) of a cel gap. Furthermore, when heating the thermosetting resin solution applied on the substrate and forming an overcoat, there was a case where HAJIKI occurred and it became a spreading defect by deposit of an unreacted thermosetting resin component.

[0005] This invention improves the fault of this conventional technique, and aims at using as an offer plug the color filter which used the suitable thermosetting resin solution constituent for prevention of poor display generating of a liquid crystal display and generating prevention of a spreading defect, and the thermosetting resin solution constituent, and a liquid crystal display.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said technical problem, this invention takes the following configurations.

[0007] The thermosetting resin solution constituent of this invention is characterized by for the rate that this solvent consists of two or more sorts of solvent components, and the solvent component which is 190 degrees C or more of boiling points occupies to all solvents being 30 - 60 % of the weight, and the solubility in 25 degrees C of the thermosetting resin component to 100g of these solvents being 35g or more in the

thermosetting resin solution constituent which comes to contain a thermosetting resin component and a solvent.

[0008] Moreover, the color filter of this invention is characterized by consisting of a black matrix formed on the light transmission nature substrate, a coloring layer which consists of the three primary colors, and an overcoat, and forming this overcoat from the thermosetting resin solution constituent of this invention.

[0009] Furthermore, the liquid crystal display of this invention is characterized by using the color filter of this invention.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The authors of this invention found out that the following cures were effective about the above-mentioned technical problem (the heterogeneity of thickness, HAJIKI) about an overcoat.

[0011] Namely, the authors of this invention set to the thermosetting resin solution constituent which comes to contain a thermosetting resin component and a solvent. The rate that this solvent consists of two or more sorts of solvent components, and the solvent component which is 190 degrees C or more of boiling points occupies to all solvents is 30 - 60 % of the weight. And a header and this invention were reached [that the outstanding overcoat which realized the above-mentioned cure is obtained with the thermosetting resin solution constituent characterized by the solubility in 25 degrees C of the thermosetting resin component to 100g of solvents being 35g or more, and].

[0012] In case a thermosetting resin solution is applied to a substrate using a spin coater, with rotation, the thermosetting resin solution dropped at the substrate center section serves as a muscle of a radial, spreads in the whole substrate, and is applied to the whole surface. Since the rate of a substrate becomes large so that it keeps away from the center of rotation, as for a substrate edge, evaporation of a solvent becomes quick, and the fluidity of a thermosetting resin solution falls. Therefore, according to the distance from the center of rotation, overcoat thickness will become an ununiformity.

[0013] What is necessary is just to control the solvent evaporation at the time of spreading using the solvent of a high-boiling point, in order to prevent the heterogeneity of thickness. However, it becomes inadequate [having just used the solvent of a high-boiling point] drying the thermosetting resin solution in the desiccation process after spreading, and it becomes easy to produce faults, such as HAJIKI and foreign matter mixing. Therefore, the solvent of this invention requires that the rate that consists of two or more sorts of solvent components, and the solvent component which is 190 degrees C or more of boiling points of them occupies to all solvents should be 35 - 60 % of the weight more preferably 30 to 60% of the weight. Two or more sorts of things may be mixed and used for the solvent component which is 190 degrees C or more of boiling points.

[0014] Furthermore, if the solvent of a low-boiling point is contained too much in a solvent, it will become easy to produce spreading defects, such as nonuniformity, by evaporation of the low boiler at the time of a spin coat. Therefore, as for all the solvent components contained in the solvent of this invention, it is more desirable that it is the thing of 140 degrees C or more of boiling points.

[0015] As an example of such a solvent, 3-methoxy-3-methyl-1-butanol (bp174 degree C), 1,3-butanediol (bp203 degree C), 3-methyl-1,3-butanediol (bp203 degree C), 2-methyl-1,3-propanediol (bp213 degree C), 2-heptanone (bp150.2 degree C), 4-heptanone (bp144.1 degree C), a cyclohexanone (bp155.7 degree C), Diisobutyl ketone (bp168.1 degree C), ethylene glycol monobutyl ether (bp170.2 degree C), Ethylene glycol dibutyl ether (bp203.3 degree C), diethylene glycol monoethyl ether (bp202.0 degree C), The diethylene-glycol monobutyl ether (bp230.4 degree C), diethylene-glycol wood ether (bp159.8 degree C), Diethylene-glycol diethylether (bp188.4 degree C), dipropylene glycol monomethyl ether (bp190 degree C), The dipropylene glycol monoethyl ether (bp197.8 degree C), The triethylene glycol monomethyl ether (bp249 degree C), triethylene glycol wood ether (bp216 degree C), 3-methoxy butyl acetate (bp172.5 degree C), 3-methoxy-3-methylbutyl acetate (bp188 degree C), Ethylene glycol monomethyl ether acetate (bp144.5 degree C), Ethylene glycol monoethyl ether acetate (bp156.3 degree C), Ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate (bp191.5 degree C), Diethylene glycol monoethyl ether acetate (bp217.4 degree C), Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (bp146 degree C), Propylene glycol monoethyl ether acetate (bp158 degree C), Gamma-butyrolactone (bp204 degree C), N,N-dimethylformamide (bp153.0 degree C), N,N-dimethylacetamide (bp166.1 degree C), 2-pyrrolidone (bp245 degree C), N-methyl pyrrolidone (bp202 degree C), 1,2,3-trichloropropane (bp156.9 degree C), Ortho chlorotoluene (bp159.3 degree C), p-chloro toluene (bp162.0 degree C), O-xylene (bp144.4 degree C), o-diethylbenzene (bp183.4 degree C), m-diethylbenzene (bp181.1 degree C), p-diethylbenzene (bp183.8 degree C), o-dichlorobenzene (bp180.5 degree C), m-dichlorobenzene (bp173.0 degree C), n-butylbenzene (bp183.3 degree C), sec-butylbenzene

(bp178.3 degree C), tert-butylbenzene (bp169.1 degree C), etc. are mentioned.

[0016] Moreover, if the solubility of the thermosetting resin component to a solvent is small, in case a thermosetting resin solution will be heated and an overcoat will be formed, an unreacted thermosetting resin component deposits and it becomes the cause of HAJIKI. Therefore, in 25 degrees C, 100g of solvents is required for 35g or more and dissolving more preferably 50g or more of 70g or more of thermosetting resin components. A solvent is suitably chosen from the above-mentioned example or other solvents according to a thermosetting resin component.

[0017] The solubility in this invention is said and expresses with the amount (the number of grams) of the solute to 100g of solvents the limit which a solute (this invention thermosetting resin component) dissolves in a solvent (this invention solvent). Measurement of the solubility in this invention is performed as follows. The thermosetting resin component is added to 100g of solvents in the 25-degree C thermostat. If more than a certain constant rate is added, it remains in a solution, without the ability dissolving a thermosetting resin component. The thermosetting resin solution at this time is the saturated solution, and can compute solubility from the concentration of this saturated solution. Since solubility generally changes with temperature, it is required to perform measurement under certain temperature conditions using a thermostat etc.

[0018] It is the range which does not exceed above-mentioned solubility about the solid content concentration of the thermosetting resin solution constituent of this invention, and is 15 - 50 % of the weight more preferably ten to 60% of the weight from the viewpoint of spreading nature. In addition, the solid content concentration in this invention puts the thing [as opposed to / a thing / the whole thermosetting resin solution constituent of the component which remains as film when a thermosetting resin solution constituent is heated and the overcoat film is formed] of concentration.

[0019] Although there is especially no limitation in the thermosetting resin component of the thermosetting resin solution constituent of this invention, it is desirable to use the compound containing at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid and an epoxy compound. In this case, since hardening advances by the reaction of an acid anhydride and/or a carboxylic acid, and an epoxy group, the contraction at the time of hardening is small, and excellent in the flattening property.

[0020] Furthermore, it is more desirable from the point of the adhesion of a glass substrate and an overcoat that the compound containing at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid is a compound which contains at least one sort in alkoxy silane, a silanol, and a silanol condensate and at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid in the same intramolecular.

[0021] Moreover, at least one sort in alkoxy silane, a silanol, and a silanol condensate, About the compound which contains at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid in the same intramolecular When a flattening property's becoming a defect when molecular weight's is too high, and molecular weight are too low Since it is easy to produce the spreading defect by sublimation and evaporation of a thermosetting resin component at the time of heating, as range of molecular weight, it is desirable that it is 200-1000, and it is more desirable that it is 300-500. By using the compound in such molecular weight range, a flattening property becomes possible [obtaining fitness and the thermosetting resin solution constituent which a spreading defect cannot produce easily].

[0022] At least one sort in alkoxy silane, a silanol, and a silanol condensate, By the reaction of the compound which is not limited but has alkoxy silane especially about the method of obtaining the compound which contains at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid in the same intramolecular, and the compound which has an acid anhydride and/or a carboxylic acid, a polymerization, etc., although it can obtain Since the ease of compound acquisition and control of molecular weight are easy, it is desirable to obtain by the reaction of amino alkoxy silane and an acid anhydride. It is possible to think from the versatility of an ingredient and molecular weight and to use gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta(aminoethyl) gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, etc. as amino alkoxy silane especially. Moreover, although it will not be especially limited if it is the compound which has a carboxylic acid and an acid anhydride in the same intramolecular, or the compound which has at least two or more acid anhydrides in the same intramolecular as an acid anhydride, it is desirable to think from the ease of acquisition and cost and to use trimellitic anhydride.

[0023] In addition, the above-mentioned amino alkoxy silane can be used also in the state of the condition of the hydrolyzed silanol, and the silanol condensate which carried out hydrolysis condensation, although it can be used in the condition [having made it react with an acid anhydride freely]. When hydrolysis adds water

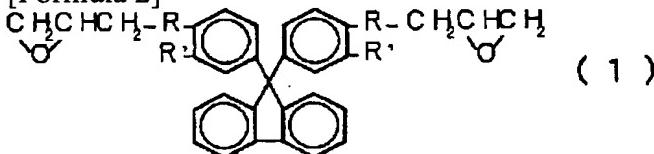
to the reactant of amino alkoxy silane and an acid anhydride, and is performed by making it react at low temperature and hydrolysis condensation adds and heats water to the reactant of amino alkoxy silane and an acid anhydride, it carries out by distilling off water and alcohol. Here, an acid catalyst may be added to hydrolysis and hydrolysis condensation.

[0024] In the thermosetting resin solution constituent of this invention, although there is especially no limitation in an epoxy compound and bisphenol A mold epoxy, bisphenol female mold epoxy, phenol novolak epoxy, cresol novolak epoxy, an alicyclic epoxy compound, etc. can be used, it is desirable to use the epoxy compound which has a radical with the planar structure which is in the range of molecular weight 70-1000 especially in a side chain. This compound becomes possible [reducing the poor display by the optical anisotropy of an overcoat paint film], in order to control the orientation in the paint film side of the polymer after hardening, since it has a radical with the planar structure in a side chain. range **** of 70-1000 since reactivity with a curing agent falls in being larger than that the effectiveness of orientation control becomes small about the molecular weight of a radical with this planar structure here in being smaller than 70, and 1000 -- things are desirable. Moreover, especially as a radical with the planar structure, it is not limited but the aromatic series of a polycyclic type etc. can be used.

[0025] However, in view of the ease of acquisition, as a radical with the planar structure in the range of molecular weight 70-1000, a fluorene radical is desirable and it is desirable to use an epoxy compound like the following general formula (1) from the ease of acquisition further.

[0026]

[Formula 2]



(However, R shows -O- or -OCH₂CH₂O-, and R' shows alkyl groups, such as hydrogen or a methyl group, and an ethyl group.)

Moreover, in the epoxy compound which has a fluorene radical, the effectiveness that the spreading defect by the sublimation and evaporation at the time of heating can be controlled by existence of a fluorene radical is also acquired.

[0027] the mixing ratio of the compound which contains at least one sort in the acid anhydride and carboxylic acid in the thermosetting resin solution constituent of this invention in the same intramolecular, and an epoxy compound -- the compound 100 weight section to which a rate contains at least one sort in an acid anhydride and a carboxylic acid in the same intramolecular -- receiving -- this epoxy compound 5 - the 300 weight sections -- desirable -- the 10 - 250 weight section -- it is the 20 - 200 weight section more preferably. Since the tough nature of a paint film will fall if there are too many epoxy compounds, and hardening [of an epoxy compound] becomes inadequate and it is too few, it is not desirable.

[0028] Moreover, a curing catalyst may be added to the thermosetting resin solution constituent of this invention. As a curing catalyst, although amines, imidazole derivatives, and metal chelates can be used, it is not limited to these.

[0029] Moreover, to the thermosetting resin solution constituent of this invention, a surfactant can be added in order to make spreading nature and drying good. The addition of a surfactant is 0.01 - 10 weight section to the resin 100 weight section, and is usually 0.03 - 1 weight section preferably. When there are too few additions, there are not spreading nature and the drying amelioration effectiveness, and if many [too], the defect of spreading nature and the tough nature fall of a paint film will be caused conversely.

[0030] As an example of a surface active agent, silicone oil, such as dimethyl silicone oil and methylphenyl silicone oil Alkyl, fluorine denaturation silicone oil, a polyether, alcoholic denaturation silicone oil, Amino denaturation silicone oil, epoxy denaturation silicone oil, a phenol, Denaturation silicone oil, such as carboxy and mercapto denaturation silicone oil Anionic surfactants, such as a lauryl ammonium sulfate and polyoxyethylene-alkyl-ether sulfuric-acid triethanolamine, Cationic surfactants, such as lauryl trimethylammonium chloride, Amphoteric surface active agents, such as lauryl dimethylamine oxide and a lauryl carboxymethyl hydroxyethyl imidazolium betaine, Nonionic surface active agents, such as the polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, and sorbitan monostearate, an acrylic polymer, etc. are mentioned. the ** which is not limited to these in this invention -- the above surfactants -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can use.

[0031] The color filter of this invention is characterized by consisting of a black matrix formed on the light transmission nature substrate, a coloring layer which consists of the three primary colors, and an overcoat, and forming this overcoat from the thermosetting resin solution constituent of this invention.

[0032] By using the thermosetting resin solution constituent of this invention as an overcoat, the color filter which has good surface smoothness and has an overcoat without spreading defects, such as HAJIKI, can be obtained.

[0033] Moreover, by having a part of coloring layer which becomes a part on a black matrix from the three primary colors, or two or more dot-like spacers which were formed of all laminatings, spacer spraying on a liquid crystal display production process becomes unnecessary, contributes to the improvement in the yield greatly, and is desirable.

[0034] Moreover, the transparent electrode may be prepared on the overcoat at the color filter in this invention.

[0035] The component of the color filter of this invention is explained. First, as for a light transmission nature substrate, a glass substrate is usually used.

[0036] Next, although a black matrix is a protection-from-light field between pixels and roles, such as improvement in contrast of a liquid crystal display, are played, it is formed from the metal thin film which consists of a detailed pattern in many cases. Cr, nickel, aluminum, etc. are used as a metal. As the formation approach of a metal thin film, the spatter, the vacuum deposition method, etc. are used widely. Moreover, about a detailed pattern, after forming the pattern of a photoresist by the photolithography method on a metal thin film, it is obtained by etching a metal thin film by using this resist pattern as an etching mask.

[0037] However, the black matrix formed with the metal thin film has a high manufacturing cost, and it has become the cause of raising the price of the color filter itself. Furthermore, since Cr generally used as a metal thin film for black matrices has the high reflection factor, it has the problem that display grace falls remarkably by the reflected light of Cr in the strong location of outdoor daylight. Moreover, although the method of preparing the layer of chrome oxide between Cr and a light transmission nature substrate is proposed in order to reduce the reflection factor of a black matrix, it is not desirable seen from the field of a manufacturing cost.

[0038] Therefore, it is desirable to use the resin black matrix which distributed the protection-from-light agent in resin as a black matrix.

[0039] As a protection-from-light agent used for a resin black matrix, red, blue, green pigment mixture, etc. can be used other than metallic-oxide powder, such as carbon black, and titanium oxide, four iron oxides, metallic sulfide powder, and a metal powder. Also in this, especially carbon black is excellent in protection-from-light nature, and desirable.

[0040] When using carbon black as a protection-from-light agent, in order to make a color tone colorless, it is desirable to mix the pigment of the complementary color of carbon black. As a pigment for the complementary color, it is independent about a blue pigment and a purple pigment, respectively, or both can be mixed and used.

[0041] When the pigment of the complementary color is used to carbon black and carbon black as a protection-from-light agent, in order to obtain high protection-from-light nature, it is 70 % of the weight or more still more preferably 60% of the weight or more preferably [carrying out the rate of carbon black of closing into a protection-from-light agent to 50% of the weight or more], and more preferably.

[0042] A Color Index number shows the example of the typical pigment used as the complementary color of carbon black. As an example of a blue pigment, although the pigment blues 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 21, 22, 60, and 64 etc. are mentioned, especially the pigment blues 15, 15:1, 15:2, and 15:6 are desirable. As an example of a purple pigment, although the pigment violet 19, 23, 29, 31, 32, 33, 36, 37, 39, 43, and 50 etc. is mentioned, the pigment violet 23, 31, 33, 43, and 50 is desirable especially.

[0043] Although green pigments, a yellow pigment, an orange pigment, etc. may be suitably added besides this, as a rate of closing into a protection-from-light agent, 10 or less % of the weight is desirable. If it carries out more than this, the protection-from-light nature per thickness of a black matrix falls and is not desirable.

[0044] As resin used for a resin black matrix, although transparence resin, such as acrylic and an epoxy system, can be used, as resin, it is desirable to use polyamic acid, in view of the thermal resistance of a paint film, lightfastness, and solvent resistance.

[0045] Polyamic acid can be obtained by making tetracarboxylic dianhydride and diamine react.

[0046] In composition of polyamic acid, as tetracarboxylic dianhydride, for example The thing of an aliphatic series system or an alicyclic system can be used. As the concrete example 1, 2, 3, 4-cyclobutane

tetracarboxylic dianhydride, 1, 2 and 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, 1, 2, 3, 5-cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, 1, 2 and 4, 5-bicyclo hexene tetracarboxylic dianhydride, 1, 2, 4, 5-cyclohexane tetracarboxylic dianhydride, 1, 3, 3a, 4 and 5, 9b-hexahydro -5 -(tetrahydro -2, 5-dioxo-3-furanyl)- The [1 and 2-naphth C] furan -1, 3-dione, etc. are mentioned. If the thing of an aromatic series system is used, the polyamic acid which can be changed into the heat-resistant good film can be obtained. Moreover, as the concrete example 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, pyromellitic acid 2 anhydride, 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic dianhydride, 3, 3', 4, 4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, - oxy-JIFUTARU acid-anhydride, 3, 3', and 4 and 4'4, 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 1, 2, 5, 6-naphthalene tetracarboxylic dianhydride, 3, and 3 "4, 4"-PARATA phenyl tetracarboxylic dianhydride, 3, and 3 "4, 4"-meta-terphenyl tetracarboxylic dianhydride is mentioned. Moreover, if the thing of a fluorine system is used, the polyamic acid which the transparency in a short wavelength field can change into the good film can be obtained, and a 4 and 4'-(hexafluoro isopropylidene) JIFUTARU acid anhydride etc. will be mentioned as the concrete example. in addition, the ** by which this invention is not limited to these -- tetracarboxylic dianhydride -- one sort -- or two or more sorts are used.

[0047] Moreover, as diamine, the thing of for example, an aliphatic series system or an alicyclic system can be used, and 1, 3-diamino cyclohexane, 1, 4-diamino cyclohexane, 4, the 4'-diamino -3, 3'-dimethyl dicyclohexyl methane, 4, the 4'-diamino -3, 3'-dimethyl dicyclohexyl, etc. are mentioned as the concrete example. If the thing of an aromatic series system is used, the polyamic acid which can be changed into the heat-resistant good film can be obtained. Moreover, as the concrete example - diamino diphenyl ether, and 4 and 4'3, 4'-diamino diphenyl ether, Diamino diphenylmethane, and 4 and 4'3, 3'-diamino diphenylmethane, - diaminodiphenyl sulfone, and 4 and 4'3, 3'-diaminodiphenyl sulfone, 4 and 4'-diamino diphenyl sulfide, m-phenylenediamine, P-phenylene diamine, 2, 4-diaminotoluene, 2, 5-diaminotoluene, A 2, 6-diaminotoluene, benzidine, 3, and 3'-dimethyl benzidine, A 3 and 3'-dimethoxy benzidine, ortho tolidine, 4, 4"-diamino terphenyl, 1, 5-diamino naphthalene, 3, the 3'-dimethyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, A 4 and 4' bis[- bis(4-amino phenoxy) biphenyl, 2, and 2-] [4-(4-amino phenoxy) phenyl] propane, The bis[4-(4-amino phenoxy) phenyl] ether, a bis[4-(4-amino phenoxy) phenyl] sulfone, a bis[4-(3-amino phenoxy) phenyl] sulfone, etc. are mentioned. Moreover, if the thing of a fluorine system is used, the polyamic acid which the transparency in a short wavelength field can change into the good film can be obtained, and 2 and 2-bis[4-(4-amino phenoxy) phenyl] hexafluoropropane etc. will be mentioned as the concrete example.

[0048] Moreover, as a part of diamine, if siloxane diamine is used, an adhesive property with an inorganic substrate can be made good. siloxane diamine -- usually -- 1-20-mol % in [all] diamine -- **** for amounts. If there are too few amounts of siloxane diamine, the adhesive improvement effectiveness will not be demonstrated, but if many [too], thermal resistance will fall. A bis--3-(aminopropyl) tetramethyl siloxane etc. is mentioned as an example of siloxane diamine. the ** by which this invention is not limited to this -- diamine -- one sort -- or two or more sorts are used.

[0049] As for composition of polyamic acid, it is common to carry out by mixing and making tetracarboxylic dianhydride and diamine react in a polar organic solvent. At this time, the polymerization degree of the polyamic acid obtained can be adjusted with the mixing ratio of diamine and tetracarboxylic dianhydride.

[0050] In addition, tetracarboxylic acid dichloride and diamine are made to react in a polar organic solvent, and there are various approaches in obtaining polyamic acid etc. obtaining polyamic acid by removing a hydrochloric acid and a solvent after that.

[0051] On the other hand, about a coloring layer in three primary colors, what distributed coloring matter in resin can be used. Since the three primary colors are expressed, a pigment can be used combining a suitable thing. As coloring matter which can be used, although red, a sour orange, yellow, green, blue, and which purple pigment and purple color are mentioned, it is not limited to these. Moreover, as resin, although transparence resin, such as acrylic and an epoxy system, can be used, as resin, it is desirable [in view of the thermal resistance of a paint film, lightfastness, and solvent resistance] to use polyamic acid.

[0052] Moreover, as for a transparent electrode, an indium and a stannic acid ghost (ITO) are usually used. A transparent electrode is required in order to make liquid crystal drive, but in the liquid crystal display of the means of displaying of a horizontal electric-field drive, since a transparent electrode is not required for a color filter side, the color filter which does not prepare a transparent electrode is used.

[0053] The liquid crystal display of this invention is characterized by using the color filter of this invention. By using the color filter of this invention, it becomes possible in a liquid crystal display to prevent generating of the poor display based on the irregularity on the front face of a color filter, and the thickness ununiformity of an overcoat. Moreover, since the color filter of this invention is used for a color liquid

crystal display, it is desirable to use a thin film transistor (TFT) for the drive of the liquid crystal display of this invention.

[0054]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely below, this invention is not limited to these.

[0055] Example 1 (creation of thermosetting resin solution constituent) trimellitic anhydride It is gamma-aminopropyl triethoxysilane after dissolving 65.05g in 280g (bp204 degree C) of gamma-butyrolactone. 74.95g was added and it heated at 120 degrees C for 2 hours. obtained solution 20g -- bis-phenoxyethanol fluorene diglycidyl ether 7g and diethylene-glycol wood ether (bp159.8 degree C) 31.20g and 10.13g of gamma-butyrolactone -- in addition, at the room temperature (about 23 degrees C), it stirred for 2 hours and the thermosetting resin solution constituent (A1) was obtained.

[0056] In A1, the 25-degree C solubility of a thermosetting resin component [as opposed to 42.9% and a solvent in the solvent of 190 degrees C or more of boiling points] was 122g.

[0057] Next, the color filter was created according to the following processes.

[0058] (Creation of a resin black matrix) the reaction vessel of 20L which attached a thermometer, a desiccation nitrogen inlet, heating and the cooling system by warm water and cooling water, and stirring equipment -- gamma-butyrolactone 16644. --g [1], 4, and 4'-diamino diphenyl ether 600. -- 7g, 3, and 3' - diaminodiphenyl sulfone 670.2 g and bis--3-(aminopropyl) tetramethyl siloxane 74.6 g was supplied and the iron pot was heated at 30 degrees C. After 30 minutes, 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride 644.4g, pyromellitic acid 2 anhydride 641.3g, 3, 3', 4, 4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride 294.2g was supplied and the iron pot was heated at 58 degrees C. 3 hours after, maleic anhydride The NMP solution (A2) of polyamic acid was obtained by adding 11.8g and heating at 58 degrees C for further 1 hour.

[0059] Carbon black 4.6g, polyamic acid solution (A2) 24.0g, N-methyl pyrrolidone It is a glass bead about 61.4g. Filtration removed the glass bead after distributed processing for 30 minutes by 7000rpm using the homogenizer with 90g, and the carbon black mill base was obtained.

[0060] Moreover, pigment blue 15:6 2.2g, 24.0g (A2) of polyamic acid solutions, N-methyl pyrrolidone It is a glass bead about 63.8g. Filtration removed the glass bead after distributed processing for 30 minutes by 7000rpm using the homogenizer with 90g, and the blue pigment mill base was obtained.

[0061] The paste for resin black matrices was obtained by carrying out whole-quantity mixing of both the obtained mill base.

[0062] The spin coat of the paste for resin black matrices was carried out on the alkali-free-glass substrate (0.7mm in thickness), by 50 degrees C, for 10 minutes was used at 90 degrees C for 10 minutes, oven was used for 20 minutes at 110 degrees C, stoving was carried out in air, and the polyimide precursor coloring film of 1.3 micrometers of thickness was obtained. The positive type photoresist (Tokyo adaptation shrine OFPR- 800) was applied on this film, stoving was carried out for 20 minutes at 80 degrees C, and the resist film of 1 micrometer of thickness was obtained. the ultraviolet-rays exposure machine by Canon, Inc. -- reinforcement with a wavelength of 365nm irradiated the ultraviolet rays of 50 mJ/cm² through the photo mask made from chromium using PLA-501F. It was immersed in the developer which consists of a tetramethylammonium hydroxide [2.38wt(s)% of] water solution after exposure, and development of a photoresist and a polyimide precursor coloring coat was performed to coincidence. The photoresist layer which became unnecessary was exfoliated of methyl-cellosolve acetate after etching. The polyimide precursor coloring coat obtained by doing still in this way was heat-treated for 30 minutes at 300 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind, and the polyimide coloring pattern coat of 1.0 micrometers of thickness was obtained.

[0063] (Creation of a coloring layer) Next, as a pigment of red, green, and blue, the pigment red 177, pigment Green 36, and the pigment blue 15:6 were prepared, mixed distribution was carried out with the polyamic acid solution (A2), respectively, and red, blue, and three kinds of green coloring pastes were obtained.

[0064] The spin coat of the obtained red paste was carried out on the resin black matrix substrate, by 50 degrees C, for 10 minutes was used at 90 degrees C for 10 minutes, oven was used for 20 minutes at 110 degrees C, stoving was carried out in air, and the polyimide precursor coloring film of 1.2 micrometers of thickness was obtained. The positive type photoresist (Tokyo adaptation shrine OFPR- 800) was applied on this film, stoving was carried out for 20 minutes at 80 degrees C, and the resist film of 1.1 micrometers of thickness was obtained. the ultraviolet-rays exposure machine by Canon, Inc. -- reinforcement with a wavelength of 365nm irradiated the ultraviolet rays of 50 mJ/cm² through the photo mask made from chromium using PLA-501F. It was immersed in the developer which consists of a tetramethylammonium

hydroxide [2.38wt(s)% of] water solution after exposure, and development of a photoresist and a polyimide precursor coloring coat was performed to coincidence. The photoresist layer which became unnecessary was exfoliated of methyl-cellosolve acetate after etching. Furthermore, the polyimide precursor coloring coat obtained by doing in this way was heat-treated for 30 minutes at 300 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind, and the polyimide red pattern coat of 1.0 micrometers of thickness was obtained.

[0065] Then, similarly, the pattern of a green paste and blue paste was formed and the color filter which has red, green, and the blue three primary colors was obtained.

[0066] (Creation of an overcoat layer) It considered as the overcoat with a thickness of 1.0 micrometers by carrying out the spin coat of the thermosetting resin solution constituent (A1) to said color filter, and heating it at 260 degrees C by 100 degrees C for 30 minutes for 5 minutes.

[0067] The heterogeneity of overcoat thickness was not accepted in the obtained color filter, but the front face was very flat to it. Moreover, spreading defects, such as HAJIKI, were not accepted, either.

[0068] (Creation of a liquid crystal display) After neutral detergent washed the obtained color filter further, the orientation film which consists of polyimide resin was applied by print processes, and was heated for 10 minutes 250 degrees C with the hot plate. Thickness was 0.07 micrometers. Then, rubbing processing of the color filter substrate was carried out, and 90 degrees C of sealing compounds were heated for 10 minutes with spreading arid a hot plate by the dispensing method.

[0069] On the other hand, the orientation film is applied and heated after washing similarly the substrate in which the TFT array was formed on glass. Then, a spherical spacer with a diameter of 5.5 micrometers is sprinkled, and it heats for 90 minutes at 160 degrees C, pressurizing in said color filter substrate, and superposition and oven, and a sealing compound is stiffened. After leaving this cel in 4 hours, then nitrogen in 120 degrees C and 13.3Pa for 0.5 hours, liquid crystal impregnation was again performed to the bottom of a vacuum. After putting the cel into the chamber and decompressing to 13.3Pa at a room temperature, liquid crystal impregnation soaked the liquid crystal inlet in liquid crystal, and was performed by returning to ordinary pressure using nitrogen. The liquid crystal inlet was obturated with ultraviolet-rays hardening resin after liquid crystal impregnation. Next, the polarizing plate was stuck on the outside of two glass substrates of a cel, and the cel was completed. Furthermore, the modularization of the obtained cel was carried out and the liquid crystal display of a horizontal electric-field drive was completed. As a result of observing the obtained liquid crystal display, it turned out that there is no poor display.

[0070] Although the liquid crystal display was created with the same procedure as an example 1 except having given the transparent electrode at the following processes on the example 2 overcoat, there was no poor display.

[0071] (Creation of a transparent electrode layer) By the sputtering method, when ITO was produced on the overcoat, ITO of 15ohms / ** was obtained [thickness] for surface electrical resistance by 1400A.

[0072] Example of comparison 1 trimellitic anhydride It is diethylene-glycol wood ether (bp159.8 degree C) about 65.05g. It is gamma-aminopropyl triethoxysilane after dissolving in 280g. 74.95g was added and it heated at 120 degrees C for 2 hours. obtained solution 20g -- bis-phenoxyethanol fluorescein diglycidyl ether 7g and diethylene-glycol wood ether 30.33g and gamma-butyrolactone (bp204 degree C) 11.00g -- in addition, at the room temperature (about 23 degrees C), it stirred for 2 hours and the thermosetting resin solution constituent (B1) was obtained.

[0073] In B1, the 25-degree C solubility of a thermosetting resin component [as opposed to 20.1% and a solvent in the solvent of 190 degrees C or more of boiling points] was 131g.

[0074] The color filter was created like the example 1 except having used as an overcoat the thermosetting resin solution constituent (B1) obtained above. As for the obtained color filter, heterogeneity was accepted in the thickness of an overcoat.

[0075] Furthermore, although the obtained color filter was used and the liquid crystal display was created with the same procedure as an example 1, the poor display based on the heterogeneity of overcoat thickness was observed.

[0076] Example of comparison 2 trimellitic anhydride It is gamma-aminopropyl triethoxysilane after dissolving 65.05g in 280g (bp204 degree C) of gamma-butyrolactone. 74.95g was added and it heated at 120 degrees C for 2 hours. obtained solution 20g -- bis-phenoxyethanol fluorescein diglycidyl ether 7g and o-dichlorobenzene (bp180.5 degree C) 42.28g and gamma-butyrolactone 6.62g -- in addition, at the room temperature (about 23 degrees C), it stirred for 2 hours and the thermosetting resin solution constituent (B-2) was obtained.

[0077] In B-2, the 25-degree C solubility of a thermosetting resin component [as opposed to 32.1% and a solvent in the solvent of 190 degrees C or more of boiling points] was 28g.

[0078] The color filter was created like the example 1 except having used as an overcoat the thermosetting resin solution constituent (B-2) obtained above. Although the overcoat thickness of the obtained color filter was uniform, the spreading defect by HAJIKI of an overcoat was accepted.

[0079] Furthermore, although the obtained color filter was used and the liquid crystal display was created with the same procedure as an example 1, the poor display based on the spreading defect of an overcoat was observed.

[0080] Example of comparison 3 trimellitic anhydride It is gamma-aminopropyl triethoxysilane after dissolving 65.05g in 280g (bp204 degree C) of gamma-butyrolactone. 74.95g was added and it heated at 120 degrees C for 2 hours. obtained solution 20g -- bis-phenoxyethanol fluorene diglycidyl ether 7g and 41.33g of gamma-butyrolactone -- in addition, at the room temperature (about 23 degrees C), it stirred for 2 hours and the thermosetting resin solution constituent (B3) was obtained.

[0081] In B3, the 25-degree C solubility of a thermosetting resin component [as opposed to 100% and a solvent in the solvent of 190 degrees C or more of boiling points] was 130g.

[0082] The color filter was created like the example 1 except having used as an overcoat the thermosetting resin solution constituent (B3) obtained above. Since drying [of an overcoat] was inadequate as for the obtained color filter, the spreading defect by HAJIKI was accepted.

[0083] Furthermore, although the obtained color filter was used and the liquid crystal display was created with the same procedure as an example 1, the poor display based on the spreading defect of an overcoat was observed.

[0084] When creating example 3 color filter, all thickness of a coloring layer was set to 1.8 micrometers, and the color filter was further created like the example 1 except having formed the spacer on the resin black matrix at formation and coincidence of each coloring layer. In addition, the formed spacer has taken the gestalt to which the laminating of the three primary colors was carried out.

[0085] About the obtained color filter, like the example 1, as a result of observing the shape of surface type, the front face is very flat and spreading faults, such as the heterogeneity of thickness and HAJIKI, were not accepted, either.

[0086] Furthermore, the obtained color filter was used, and a poor display was not observed although the liquid crystal display was created with the same procedure as an example 1 except having canceled spacer spraying.

[0087]

[Effect of the Invention] The thermosetting resin solution constituent which becomes thickness of this invention is uniform like *****, and possible [forming the overcoat excellent in the flattening property without a spreading defect] can be offered. Moreover, it becomes possible by using the color filter of this invention to prevent generating of the poor display based on the defect of the color filter in a liquid crystal display.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-86906

(P2000-86906A)

(43)公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51)Int.Cl.
C 08 L 101/00
G 02 B 5/20
H 01 L 21/312
// G 02 F 1/1335

識別記号

1 0 1

5 0 5

F I
C 08 L 101/00
G 02 B 5/20
H 01 L 21/312
G 02 F 1/1335

テマコート(参考)

1 0 1
A
5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数17 ○L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-261329
(22)出願日 平成10年9月16日(1998.9.16)

(71)出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 野村 章子
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者 吉岡 正裕
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者 中田 邦彦
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 热硬化性樹脂溶液組成物、カラーフィルターおよび液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】従来の熱硬化性樹脂溶液組成物においては、スピニコートによるオーバーコート膜厚の不均一性、加熱時に構成成分が析出することにより塗布欠陥が発生することなどの問題点があり、液晶表示装置において、カラーフィルターの欠陥に基づく表示不良が発生する場合があった。

【解決手段】熱硬化性樹脂成分および溶剤を含有してなる熱硬化性樹脂溶液組成物において、該溶剤が2種以上の溶剤成分からなり、かつ、沸点190℃以上である溶剤成分が全溶剤に対して占める割合が30～60重量%であり、かつ、該溶剤100gに対する熱硬化性樹脂成分の25℃における溶解度が35g以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂溶液組成物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

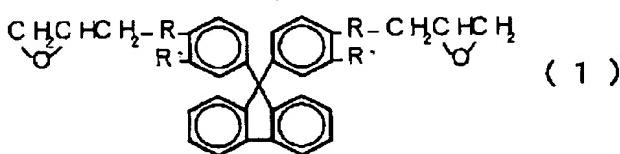
【請求項1】熱硬化性樹脂成分および溶剤を含有してなる熱硬化性樹脂溶液組成物において、該溶剤が2種以上の溶剤成分からなり、かつ、沸点190℃以上である溶剤成分が全溶剤に対して占める割合が30～60重量%であり、かつ、該溶剤100gに対する熱硬化性樹脂成分の25℃における溶解度が35g以上あることを特徴とする熱硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項2】請求項1において、溶剤を構成する各溶剤成分が沸点140℃以上あることを特徴とする熱硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項3】熱硬化性樹脂成分が、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種を含有する化合物と、エポキシ化合物とを含むことを特徴とする請求項1または2記載の熱硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項4】酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種を含有する化合物が、アルコキシラン、シラノールおよびシラノール縮合物のうちの少なくとも1種と、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種とを同一分子内に含有する化合物であることを特徴とする請求項3記載の熱硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項5】アルコキシラン、シラノールおよびシラノール縮合物のうちの少なくとも1種と、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種とを同一分子内に含有する化合物の分子量が、200～1000の範囲にあることを特徴とする請求項4記載の熱硬化性樹脂溶液組成物。



(ただし、Rは-O-または-OCH₂CH₂O-を示し、R'は水素またはメチル基、エチル基等のアルキル基を示す。)

【請求項12】光透過性基板上に形成された、ブラックマトリクス、3原色からなる着色層、および、オーバーコートから構成されたものであって、該オーバーコートが請求項1～11のいずれかに記載の熱硬化性樹脂溶液組成物から形成されたものであることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項13】ブラックマトリクス上の一一部に3原色からなる着色層の一一部、あるいは全ての積層により形成された複数個のドット状スペーサーを有することを特徴とする請求項12記載のカラーフィルター。

【請求項14】透明電極層がオーバーコート上に設けられたことを特徴とする請求項12および13のいずれかに記載のカラーフィルター。

【請求項15】ブラックマトリクスが、遮光剤を樹脂中に分散したものであることを特徴とする請求項12～1

2

* 【請求項6】アルコキシラン、シラノールおよびシラノール縮合物のうちの少なくとも1種と、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種とを同一分子内に含有する化合物の分子量が、300～500の範囲にあることを特徴とする請求項4記載の熱硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項7】アルコキシラン、シラノールおよびシラノール縮合物のうちの少なくとも1種と、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種とを同一分子内に含有する化合物が、アミノアルコキシランと酸無水物の反応物であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂溶液組成物。

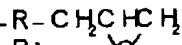
【請求項8】酸無水物が、トリメリット酸無水物であることを特徴とする請求項7記載の熱硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項9】エポキシ化合物として、分子量が70～1000の範囲にある平面構造を持つ基を側鎖にする化合物を使用することを特徴とする請求項3～8のいずれかに記載の熱硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項10】平面構造を持つ基が、フルオレン基であることを特徴とする請求項9記載の熱硬化性樹脂溶液組成物。

【請求項11】エポキシ化合物が、下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする請求項9および10のいずれかに記載の熱硬化性樹脂溶液組成物。

【化1】



(1)

4のいずれかに記載のカラーフィルター。

【請求項16】請求項12～15のいずれかに記載のカラーフィルターを使用したことを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

40 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体用バッファコート、層間絶縁膜、パッシベーション膜等を形成する熱硬化性樹脂溶液組成物、および、カラーフィルター、液晶表示装置に関するものであるが、特に液晶表示装置におけるカラーフィルターなどのオーバーコートを形成するのに好適な、高い平坦化特性を有する熱硬化性樹脂溶液組成物、および、該オーバーコートを付与したカラーフィルター、さらに、該カラーフィルターを使用した液晶表示装置に関するものである。

50 【0002】

(3)

3

【従来の技術】近年、液晶素子に色分解用カラーフィルターを組み合わせたカラー液晶表示素子が多々提案されている。ここで、カラーフィルターとは、光透過性基板上に形成された赤、緑、青の3原色の画素を一絵素とした多数の絵素から構成され、各画素間には、表示コントラストを高めるために、一定の幅をもつ遮光領域（ブラックマトリクス）が設けられているものであり、必要に応じて、オーバーコートや透明電極を配しているものもある。オーバーコートには、カラーフィルターの表面を平坦化する能力（平坦化特性）、下層を構成する光透過性基板、画素、および、ブラックマトリクスとの接着性、上層を構成する透明電極などとの接着性、液晶セルを構成するための封止剤との接着性、画素不純物成分の遮断性、平滑性、耐光性、耐湿熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、および液晶セルを製造する際の基板貼り合わせ工程における耐圧性、強靭性等の幅広い特性が要求される。

【0003】このようなオーバーコートとして、従来、シロキサンポリマー、シリコーンポリイミド、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂溶液組成物が使用されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の熱硬化性樹脂溶液組成物においては、熱硬化性樹脂溶液をスピンドルコーターを用いて基板に塗布する際、回転中心からの距離に応じて膜厚が不均一となり、この不均一性が、セルギャップの不均一性、すなわち液晶表示装置の表示不良の原因となる問題点があった。さらに、基板上に塗布した熱硬化性樹脂溶液を加熱してオーバーコートを形成する際に、未反応の熱硬化性樹脂成分の析出により、ハジキが発生し、塗布欠陥となる場合があった。

【0005】本発明はかかる従来技術の欠点を改良し、液晶表示装置の表示不良発生の防止、および、塗布欠陥の発生防止に好適な熱硬化性樹脂溶液組成物、および、熱硬化性樹脂溶液組成物を使用したカラーフィルター、液晶表示装置を提供せんとする目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を達成するため、本発明は次のような構成をとる。

【0007】本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物は、熱硬化性樹脂成分および溶剤を含有してなる熱硬化性樹脂溶液組成物において、該溶剤が2種以上の溶剤成分からなり、かつ、沸点190℃以上である溶剤成分が全溶剤に対して占める割合が30～60重量%であり、かつ、該溶剤100gに対する熱硬化性樹脂成分の25℃における溶解度が35g以上であることを特徴とするものである。

【0008】また、本発明のカラーフィルターは、光透過性基板上に形成された、ブラックマトリクス、3原色からなる着色層、および、オーバーコートから構成され

4

たものであって、該オーバーコートが本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物から形成されたものであることを特徴とするものである。

【0009】さらに、本発明の液晶表示装置は、本発明のカラーフィルターを使用したことを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の著者らは、オーバーコートに関する前述の課題（膜厚の不均一性、ハジキ）について、以下の対策が有効であることを見出した。

【0011】すなわち、本発明の著者らは、熱硬化性樹脂成分および溶剤を含有してなる熱硬化性樹脂溶液組成物において、該溶剤が2種以上の溶剤成分からなり、かつ、沸点190℃以上である溶剤成分が全溶剤に対して占める割合が30～60重量%であり、かつ、溶剤100gに対する熱硬化性樹脂成分の25℃における溶解度が35g以上であることを特徴とする熱硬化性樹脂溶液組成物により、上記の対策を実現した優れたオーバーコートが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0012】熱硬化性樹脂溶液をスピンドルコーターを用いて基板に塗布する際、基板中央部に滴下された熱硬化性樹脂溶液は、回転に伴って、基板全体に放射状の筋となって広がっていき、全面に塗布される。回転中心から遠ざかるほど、基板の速度は大きくなるので、基板端部ほど溶剤の蒸発が速くなり、熱硬化性樹脂溶液の流動性が低下する。したがって、回転中心からの距離に応じて、オーバーコート膜厚が不均一となってしまう。

【0013】膜厚の不均一性を防止するには、高沸点の溶剤を用いて、塗布時の溶剤蒸発を抑制すればよい。しかしながら、単に高沸点の溶剤を用いただけでは、塗布後の乾燥工程における熱硬化性樹脂溶液の乾燥が不十分となり、ハジキや異物混入等の欠点が生じやすくなる。したがって、本発明の溶剤は、2種以上の溶剤成分からなり、そのうちの沸点190℃以上である溶剤成分が全溶剤に対して占める割合が30～60重量%、より好ましくは35～60重量%であることが必要である。沸点190℃以上である溶剤成分は、2種以上のものを混合して用いても良い。

【0014】さらに、溶剤にあまりに低沸点の溶剤が含まれると、スピンドルコート時における低沸点溶剤の蒸発により、ムラ等の塗布欠陥が生じやすくなる。したがって、本発明の溶剤に含まれる溶剤成分は、全て沸点140℃以上のものであることがより好ましい。

【0015】このような溶剤の具体例としては、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール(b.p.174℃)、1,3-ブタンジオール(b.p.203℃)、3-メチル-1,3-ブタンジオール(b.p.203℃)、2-メチル-1,3-ブタンジオール(b.p.213℃)、2-ヘプタノン(b.p.150.2℃)、4-ヘプタノン(b.p.144.1℃)、シクロヘキサン(b.p.

(4)

5

155. 7°C)、ジイソブチルケトン (bp 168. 1°C)、エチレングリコールモノブチルエーテル (bp 170. 2°C)、エチレングリコールジブチルエーテル (bp 203. 3°C)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (bp 202. 0°C)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (bp 230. 4°C)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (bp 159. 8°C)、ジエチレングリコールジエチルエーテル (bp 188. 4°C)、ジプロピレンジコールモノメチルエーテル (bp 190°C)、ジプロピレンジコールモノエチルエーテル (bp 197. 8°C)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル (bp 249°C)、トリエチレングリコールジメチルエーテル (bp 216°C)、3-メトキシブチルアセテート (bp 172. 5°C)、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート (bp 188°C)、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート (bp 144. 5°C)、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (bp 156. 3°C)、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート (bp 191. 5°C)、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (bp 217. 4°C)、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート (bp 146°C)、プロピレンジコールモノエチルエーテルアセテート (bp 158°C)、 γ -ブチロラクトン (bp 204°C)、N, N-ジメチルホルムアミド (bp 153. 0°C)、N, N-ジメチルアセトアミド (bp 166. 1°C)、2-ピロリドン (bp 245°C)、N-メチルピロリドン (bp 202°C)、1, 2, 3-トリクロロプロパン (bp 156. 9°C)、o-クロロトルエン (bp 159. 3°C)、p-クロロトルエン (bp 162. 0°C)、o-キシリレン (bp 144. 4°C)、o-ジエチルベンゼン (bp 183. 4°C)、m-ジエチルベンゼン (bp 181. 1°C)、p-ジエチルベンゼン (bp 183. 8°C)、o-ジクロロベンゼン (bp 180. 5°C)、m-ジクロロベンゼン (bp 173. 0°C)、n-ブチルベンゼン (bp 183. 3°C)、sec-ブチルベンゼン (bp 178. 3°C)、tert-ブチルベンゼン (bp 169. 1°C)等が挙げられる。

【0016】また、溶剤に対する熱硬化性樹脂成分の溶解度が小さいと、熱硬化性樹脂溶液を加熱してオーバーコートを形成する際に、未反応の熱硬化性樹脂成分が析出し、ハジキの原因となる。したがって、25°Cにおいて、溶剤100gが、熱硬化性樹脂成分を35g以上、好ましくは50g以上、より好ましくは70g以上溶解することが必要である。溶剤は、前述の具体例またはその他の溶剤から、熱硬化性樹脂成分に合わせて、適宜選択する。

【0017】本発明における溶解度とは、溶質（本発明では、熱硬化性樹脂成分）が溶媒（本発明では、溶剤）に溶解する限度をいい、溶媒100gに対する溶質の量

6

（グラム数）で表す。本発明における溶解度の測定は以下のように行う。25°Cの恒温槽中において、溶剤100gに、熱硬化性樹脂成分を添加していく。ある一定量以上を添加すると、熱硬化性樹脂成分が溶解しきれずに溶液中に残存する。このときの熱硬化性樹脂溶液が、飽和溶液であり、この飽和溶液の濃度から、溶解度を算出することができる。溶解度は、一般に温度によって変化するため、測定は、恒温装置等を用いて、一定の温度条件下で行うことが必要である。

【0018】本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物の固形分濃度については、上述の溶解度を越えない範囲で、塗布性の観点から、10~60重量%、より好ましくは、15~50重量%である。なお、本発明における固形分濃度とは、熱硬化性樹脂溶液組成物を加熱してオーバーコート膜を形成した際に膜として残る成分の、熱硬化性樹脂溶液組成物全体に対する濃度のこととする。

【0019】本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物の熱硬化性樹脂成分には、特に限定はないが、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種を含有する化合物と、エポキシ化合物とを用いるのが好ましい。この場合、酸無水物および/またはカルボン酸と、エポキシ基との反応により硬化が進行するため、硬化時の収縮が小さく、平坦化特性に優れている。

【0020】さらに、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種を含有する化合物が、アルコキシラン、シラノールおよびシラノール縮合物のうちの少なくとも1種と、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種とを同一分子内に含有する化合物については、分子量が高すぎる場合には、平坦化特性が不良になること、また、分子量が低すぎる場合には、加熱時に、熱硬化性樹脂成分の昇華・蒸発による塗布欠陥が生じやすいうことから、分子量の範囲としては、200~1000であることが好ましく、300~500であることがより好ましい。このような分子量範囲にある化合物を使用することにより、平坦化特性が良好かつ、塗布欠陥の生じにくい熱硬化性樹脂溶液組成物を得ることが可能となる。

【0021】また、アルコキシラン、シラノールおよびシラノール縮合物のうちの少なくとも1種と、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種とを同一分子内に含有する化合物については、分子量が高すぎる場合には、平坦化特性が不良になること、また、分子量が低すぎる場合には、加熱時に、熱硬化性樹脂成分の昇華・蒸発による塗布欠陥が生じやすいうことから、分子量の範囲としては、200~1000であることが好ましく、300~500であることがより好ましい。このような分子量範囲にある化合物を使用することにより、平坦化特性が良好かつ、塗布欠陥の生じにくい熱硬化性樹脂溶液組成物を得ることが可能となる。

【0022】アルコキシラン、シラノールおよびシラノール縮合物のうちの少なくとも1種と、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種とを同一分子内に含有する化合物を得る方法については、特に限定されず、アルコキシランを有する化合物と、酸無水物および/またはカルボン酸を有する化合物の反応、重合などにより、得ることができるが、化合物入手の容易性や、分子量の制御が容易であることから、アミノアルコキシ

(5)

7

シランと酸無水物の反応により得ることが好ましい。特に、材料の汎用性、分子量から考えて、アミノアルコキシシランとして、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどを使用することが可能である。また、酸無水物としては、カルボン酸と酸無水物とを同一分子内に有する化合物または、同一分子内に少なくとも2つ以上の酸無水物を有する化合物であれば、特に限定されないが、入手の容易性、コストから考えて、トリメリット酸無水物を使用することが好ましい。

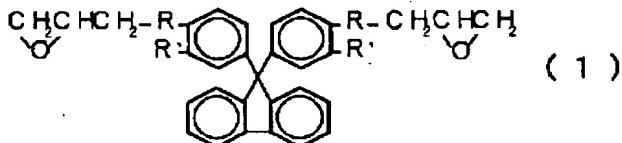
【0023】なお、上記のアミノアルコキシシランは、酸無水物と反応させたままの状態で使用できるが、加水分解したシラノールの状態、加水分解縮合したシラノール縮合物の状態でも使用できる。加水分解は、アミノアルコキシシランと酸無水物の反応物に水を加えて、低温で反応させることにより行い、加水分解縮合は、アミノアルコキシシランと酸無水物の反応物に水を加えて、加熱することにより、水とアルコールを留去することにより行う。ここで、加水分解、加水分解縮合には、酸触媒を添加しても良い。

* 【0024】本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物において、エポキシ化合物には特に限定ではなく、ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、フェノールノボラックエポキシ、クレゾールノボラックエポキシ、脂環式エポキシ化合物等を使用できるが、特に、分子量70~1000の範囲にある平面構造を持つ基を側鎖に有するエポキシ化合物を用いることが好ましい。該化合物は、平面構造をもつ基を側鎖に有するため、硬化後のポリマーの塗膜面内の配向を抑制するために、オーバーコート塗膜の光学異方性による表示不良を低減することが可能となる。ここで、該平面構造を持つ基の分子量に関しては、70より小さい場合には、配向抑制の効果が小さくなること、また、1000より大きい場合には、硬化剤との反応性が低下することから、70~1000の範囲があることが好ましい。また、平面構造をもつ基としては、特に限定されず、多環式の芳香族などを使用できる。

【0025】しかしながら、入手の容易性からみて、分子量70~1000の範囲にある平面構造をもつ基としては、フルオレン基が好ましく、さらに入手の容易性から、下記一般式(1)のようなエポキシ化合物を使用することが好ましい。

【0026】

【化2】



(ただし、Rは- $O-$ または- OCH_2CH_2O- を示し、R'は水素またはメチル基、エチル基等のアルキル基を示す。)

また、フルオレン基を有するエポキシ化合物においては、フルオレン基の存在により、加熱時の昇華・蒸発による塗布欠陥を抑制できるという効果も得られる。

【0027】本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物における、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種とを同一分子内に含有する化合物と、エポキシ化合物の混合比率は、酸無水物およびカルボン酸のうちの少なくとも1種とを同一分子内に含有する化合物100重量部に対して、該エポキシ化合物5~300重量部、好ましくは、10~250重量部、より好ましくは、20~200重量部である。エポキシ化合物が多すぎると、エポキシ化合物の硬化が不十分となり、また、少なすぎると、塗膜の強靭性が低下するため、好ましくない。

【0028】また、本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物には、硬化触媒を加えても良い。硬化触媒としては、アミン類、イミダゾール類、金属キレート類などが使用できるが、これらに限定されない。

【0029】また、本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物には、塗布性、および、乾燥性を良好にする目的で、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の添加量は、通常、樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部で、好ましくは0.03~1重量部である。添加量が少なすぎると、塗布性、乾燥性の改良効果がなく、多すぎると逆に塗布性の不良や、塗膜の強靭性低下を引き起こす。

【0030】界面活性剤の具体例としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルなどのシリコーンオイル類、アルキル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、フェノール、カルボキシ、メルカプト変性シリコーンオイルなどの変性シリコーンオイル類、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミンなどの陰イオン界面活性剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの陽イオン界面活性剤、ラウリルジメチルアミンオキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイ

(6)

9

ミダゾリウムベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ソルビタンモノステアレートなどの非イオン界面活性剤、アクリル重合体などが挙げられる。本発明では、これらに限定されずに、上記のような界面活性剤を1種、または、2種以上組み合わせて用いることができる。

【0031】本発明のカラーフィルターは、光透過性基板上に形成された、ブラックマトリクス、3原色からなる着色層、および、オーバーコートから構成されたものであって、該オーバーコートが本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物から形成されたものであることを特徴とするものである。

【0032】オーバーコートとして本発明の熱硬化性樹脂溶液組成物を使用することにより、良好な平坦性を有し、ハジキ等の塗布欠陥のないオーバーコートを有するカラーフィルターを得ることができる。

【0033】また、ブラックマトリクス上の一部に3原色からなる着色層の一部、あるいは、すべての積層により形成された複数個のドット状スペーサーを有することにより、液晶表示装置製造工程上のスペーサー散布が不要になり、歩留まり向上に大きく寄与し、好ましい。

【0034】また、本発明におけるカラーフィルターには、オーバーコート上に透明電極が設けられていてよい。

【0035】本発明のカラーフィルターの構成要素について説明する。まず、光透過性基板は、通常、ガラス基板が使用される。

【0036】次に、ブラックマトリクスは画素間の遮光領域であり、液晶表示装置のコントラスト向上などの役割を果たすものであるが、微細なパターンからなる金属薄膜より形成されることが多い。金属としては、Cr、Ni、Alなどが使用される。金属薄膜の形成方法としては、スパッタ法や真空蒸着法などが広く用いられている。また、微細なパターンについては、金属薄膜上に、フォトリソグラフィ法によりフォトレジストのパターンを形成した後、このレジストパターンをエッチングマスクとして金属薄膜のエッチングを行うことにより得られる。

【0037】ところが、金属薄膜により形成されたブラックマトリクスは、製造コストが高く、カラーフィルターそのものの価格を引き上げる原因となっている。さらに、ブラックマトリクス用金属薄膜として一般的に用いられているCrは、反射率が高いため、外光の強い場所ではCrの反射光により表示品位が著しく低下するという問題をもつ。また、ブラックマトリクスの反射率を低減するために、Crと光透過性基板の間に酸化クロムの層を設ける方法が提案されているが、製造コストの面からみて、好ましくない。

【0038】そのため、ブラックマトリクスとしては、

10

遮光剤を樹脂中に分散した樹脂ブラックマトリクスを使用することが好ましい。

【0039】樹脂ブラックマトリクスに使用される遮光剤としては、カーボンブラックや、酸化チタン、四酸化鉄などの金属酸化物粉や、金属硫化物粉や、金属粉の他に、赤、青、緑色の顔料混合物などを用いることができる。この中でも、とくにカーボンブラックは、遮光性に優れており、好ましい。

【0040】遮光剤としてカーボンブラックを使用する場合、色調を無彩色とするため、カーボンブラックの補色の顔料を混合することが好ましい。補色用の顔料としては、青色顔料、および、紫色顔料を、それぞれ単独で、あるいは、両者を混合して使用することができる。

【0041】遮光剤として、カーボンブラックとカーボンブラックに対して補色の顔料を用いた場合には、高い遮光性を得るために、遮光剤中にしめるカーボンブラックの割合を、50重量%以上にするのが好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。

【0042】カーボンブラックの補色として使用する代表的な顔料の例をカラーインデックスナンバーで示す。青色顔料の例としては、ピグメントブルー15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、21、22、60、64などが挙げられるが、とくにピグメントブルー15、15：1、15：2、15：6が好ましい。紫色顔料の例としては、ピグメントバイオレット19、23、29、31、32、33、36、37、39、43、50などが挙げられるが、とくに、ピグメントバイオレット23、31、33、43、50が好ましい。

【0043】これ以外にも、緑色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料なども適宜添加しても構わないが、遮光剤中にしめる割合としては、10重量%以下が好ましい。これ以上にすると、ブラックマトリクスの膜厚あたりの遮光性が低下して好ましくない。

【0044】樹脂ブラックマトリクスに使用される樹脂としては、アクリル系、エポキシ系などの透明樹脂を使用することができるが、塗膜の耐熱性、耐光性、耐溶剤性からみて、樹脂としては、ポリアミック酸を使用することが好ましい。

【0045】ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより得ることができる。

【0046】ポリアミック酸の合成には、テトラカルボン酸二無水物として、たとえば、脂肪族系または脂環式系のものを用いることができ、その具体的な例として、1，2，3，4-シクロブantanテトラカルボン酸二無水物、1，2，3，4-シクロベンタンテトラカルボン酸二無水物、1，2，3，5-シクロベンタンテトラカルボン酸二無水物、1，2，4，5-ビシクロヘキセンテ

(7)

11

トラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン)ナフト[1, 2-C]フラン-1, 3-ジオンなどが挙げられる。また、芳香族系のものを用いると、耐熱性の良好な膜に変換しうるポリアミック酸を得ることができ、その具体的な例として、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3", 4, 4"-ペラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3", 4, 4"-メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。また、フッ素系のものを用いると、短波長領域での透明性が良好な膜に変換しうるポリアミック酸を得ることができ、その具体的な例として、4, 4'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物などが挙げられる。なお、本発明は、これらに限定されずにテトラカルボン酸二無水物が1種または2種以上用いられる。

【0047】また、ジアミンとして、たとえば、脂肪族系または脂環式系のものを用いることができ、その具体的な例として、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルなどが挙げられる。また、芳香族系のものを用いると、耐熱性の良好な膜に変換しうるポリアミック酸を得ることができ、その具体的な例として、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、o-トリジン、4, 4"-ジアミノターフェニル、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホンなどが挙げられる。また、フッ素系のものを用いると、短

12

波長領域での透明性が良好な膜に変換しうるポリアミック酸を得ることができ、その具体的な例として、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。

【0048】また、ジアミンの一部として、シロキサンジアミンを用いると、無機基板との接着性を良好にすることができる。シロキサンジアミンは、通常、全ジアミン中の1~20モル%量用いる。シロキサンジアミンの量が少なすぎれば接着性向上効果が発揮されず、多すぎれば耐熱性が低下する。シロキサンジアミンの具体例としては、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシリコサンなどが挙げられる。本発明は、これに限定されずにジアミンが1種または2種以上用いられる。

【0049】ポリアミック酸の合成は、極性有機溶媒中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンを混合して反応させることにより行うのが一般的である。この時、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の混合比により、得られるポリアミック酸の重合度を調節することができる。

【0050】このほか、テトラカルボン酸ジクロライドとジアミンを極性有機溶媒中で反応させて、その後、塩酸と溶媒を除去することによってポリアミック酸を得るなど、ポリアミック酸を得るには種々の方法がある。

【0051】一方、3原色の着色層については、色素を樹脂中に分散したものを用いることができる。顔料は3原色を表すために適当なものを組み合わせて使用することができます。使用できる色素としては、赤、橙、黄、緑、青、紫などの顔料や染料が挙げられるが、これらに限定されない。また、樹脂としては、アクリル系、エポキシ系などの透明樹脂を使用することができるが、塗膜の耐熱性、耐光性、耐溶剤性からみて、樹脂としては、ポリアミック酸を使用することが好ましい。

【0052】また、透明電極は、通常、インジウム・錫酸化物(ITO)が使用される。透明電極は、液晶を駆動させるために必要なものであるが、横電界駆動の表示方式の液晶表示装置では、透明電極はカラーフィルター側には必要でないため、透明電極を設けないカラーフィルターが使用される。

【0053】本発明の液晶表示装置は、本発明のカラーフィルターを使用したことを特徴とするものである。本発明のカラーフィルターを使用することにより、液晶表示装置においては、カラーフィルター表面の凹凸およびオーバーコートの膜厚不均一に基づく表示不良の発生を防止することが可能となる。また、本発明のカラーフィルターは、カラー液晶表示装置に用いられることから、本発明の液晶表示装置の駆動には、薄膜トランジスタ(TFT)を使用することが好ましい。

【0054】

【実施例】以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0055】実施例1

(8)

13

(熱硬化性樹脂溶液組成物の作成) トリメリット酸無水物 65. 05 g を γ -ブチロラクトン (b p 204 °C) 280 g に溶解した後に、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン 74. 95 g を添加し、120 °Cで2時間加熱した。得られた溶液 20 g に、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル 7 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル (b p 159. 8 °C) 31. 20 g、 γ -ブチロラクトン 10. 13 g を加えて、室温(約23 °C)で、2時間攪拌して、熱硬化性樹脂溶液組成物 (A 1)を得た。

【0056】A 1において、沸点190 °C以上の溶剤は、42. 9%、溶剤に対する熱硬化性樹脂成分の25 °Cでの溶解度は、122 g であった。

【0057】次に、以下の工程によりカラーフィルターを作成した。

【0058】(樹脂ブラックマトリクスの作成) 温度計、乾燥窒素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した20 Lの反応釜に、 γ -ブチロラクトン 16644. 1 g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 600. 7 g、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン 670. 2 g、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン 74. 6 g を投入し、釜を30 °Cに加熱した。30分後、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 644. 4 g、ピロメリット酸二無水物 641. 3 g、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 294. 2 g を投入し、釜を58 °Cに加熱した。3時間後、無水マレイン酸 11. 8 g を添加し、58 °Cでさらに1時間加熱することにより、ポリアミック酸のNMP溶液 (A 2)を得た。

【0059】カーボンブラック 4. 6 g、ポリアミック酸溶液 (A 2) 24. 0 g、N-メチルピロリドン 61. 4 g をガラスピーズ 90 gとともにホモジナイザーを用い、7000 rpmで30分間分散処理後、ガラスピーズを濾過により除去し、カーボンブラックミルベースを得た。

【0060】また、ピグメントブルー 15:6 2. 2 g、ポリアミック酸溶液 (A 2) 24. 0 g、N-メチルピロリドン 63. 8 g をガラスピーズ 90 gとともにホモジナイザーを用い、7000 rpmで30分間分散処理後、ガラスピーズを濾過により除去し、青顔料ミルベースを得た。

【0061】得られた両ミルベースを全量混合することにより、樹脂ブラックマトリクス用ペーストを得た。

【0062】樹脂ブラックマトリクス用ペーストを無アルカリガラス基板(厚さ0. 7 mm)上にスピンドルコートし、50 °Cで10分間、90 °Cで10分間、110 °Cで20分間オーブンを用いて空気中で加熱乾燥して、膜厚1. 3 μ mのポリイミド前駆体着色膜を得た。この膜上にポジ型フォトレジスト(東京応化社製O P R - 8 0

14

0)を塗布し、80 °Cで20分間加熱乾燥して膜厚1 μ mのレジスト膜を得た。キヤノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して、波長365 nmでの強度が50 mJ/cm²の紫外線を照射した。露光後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの2. 38 wt %の水溶液からなる現像液に浸漬し、フォトレジストおよびポリイミド前駆体着色被膜の現像を同時に行った。エッチング後、不要となつたフォトレジスト層をメチルセロソルブアセテートで剥離した。さらにこのようにして得られたポリイミド前駆体着色被膜を窒素雰囲気中で300 °Cで30分間熱処理し、膜厚1. 0 μ mのポリイミド着色パターン被膜を得た。

【0063】(着色層の作成) 次に、赤、緑、青の顔料として、それぞれ、ピグメントレッド177、ピグメントグリーン36、ピグメントブルー15:6を用意し、ポリアミック酸溶液 (A 2)と混合分散し、赤、青、緑の3種類の着色ペーストを得た。

【0064】得られた赤ペーストを樹脂ブラックマトリクス基板上にスピンドルコートし、50 °Cで10分間、90 °Cで10分間、110 °Cで20分間オーブンを用いて空気中で加熱乾燥して、膜厚1. 2 μ mのポリイミド前駆体着色膜を得た。この膜上にポジ型フォトレジスト(東京応化社製O P R - 8 0 0)を塗布し、80 °Cで20分間加熱乾燥して膜厚1. 1 μ mのレジスト膜を得た。キヤノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して、波長365 nmでの強度が50 mJ/cm²の紫外線を照射した。露光後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドの2. 38 wt %の水溶液からなる現像液に浸漬し、フォトレジストおよびポリイミド前駆体着色被膜の現像を同時に行った。エッチング後、不要となつたフォトレジスト層をメチルセロソルブアセテートで剥離した。さら

に、このようにして得られたポリイミド前駆体着色被膜を窒素雰囲気中で300 °Cで30分間熱処理し、膜厚1. 0 μ mのポリイミド赤色パターン被膜を得た。

【0065】その後、同様にして、緑ペースト、青ペーストのパターンを形成し、赤、緑、青の3原色を有するカラーフィルターを得た。

【0066】(オーバーコート層の作成) 热硬化性樹脂溶液組成物 (A 1)を前記カラーフィルターにスピンドルコートし、100 °Cで5分、260 °Cで30分加熱することにより、厚さ1. 0 μ mのオーバーコートとした。

【0067】得られたカラーフィルターには、オーバーコート膜厚の不均一性は認められず、表面は非常に平坦であった。また、ハジキ等の塗布欠陥も認められなかつた。

【0068】(液晶表示装置の作成) さらに、得られたカラーフィルターを中性洗剤で洗浄した後、ポリイミド樹脂からなる配向膜を印刷法により塗布し、ホットプレ

(9)

15

ートで250℃、10分間加熱した。膜厚は0.07μmであった。この後、カラーフィルター基板をラビング処理し、シール剤をディスペンス法により塗布、ホットプレートで90℃、10分間加熱した。

【0069】一方、ガラス上にTFTアレイを形成した基板も同様に洗浄した後、配向膜を塗布、加熱する。その後、直径5.5μmの球状スペーサーを散布し、前記カラーフィルター基板と重ね合わせ、オープン中で加圧しながら160℃で90分間加熱して、シール剤を硬化させる。このセルを120℃、13.3Paで4時間、続いて、窒素中で0.5時間放置した後に、再度真空下において液晶注入を行った。液晶注入は、セルをチャンバーに入れて、室温で13.3Paまで減圧した後、液晶注入口を液晶に漬けて、窒素を用いて常圧に戻すことにより行った。液晶注入後、紫外線硬化樹脂により、液晶注入口を封口した。次に、偏光板をセルの2枚のガラス基板の外側に貼り付け、セルを完成させた。さらに、得られたセルをモジュール化して、横電界駆動の液晶表示装置を完成させた。得られた液晶表示装置を観察した結果、表示不良はないことがわかった。

【0070】実施例2

オーバーコート上に以下の工程で透明電極を付与した以外は実施例1と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、表示不良はなかった。

【0071】(透明電極層の作成)スパッタリング法により、オーバーコート上にITOを製膜したところ、膜厚が1400オングストロームで、表面抵抗が15Ω/□のITOが得られた。

【0072】比較例1

トリメリット酸無水物 65.05gをジエチレングリコールジメチルエーテル(b.p.159.8℃)280gに溶解した後に、γ-アミノプロピルトリエトキシラン 74.95gを添加し、120℃で2時間加熱した。得られた溶液 20gに、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル 7g、γ-ブチロラクトン 41.33gを加えて、室温(約23℃)で、2時間攪拌して、熱硬化性樹脂溶液組成物(B1)を得た。

【0073】B1において、沸点190℃以上の溶剤は、20.1%、溶剤に対する熱硬化性樹脂成分の25℃での溶解度は、131gであった。

【0074】オーバーコートとして、上記で得られた熱硬化性樹脂溶液組成物(B1)を使用した以外は、実施例1と同様にしてカラーフィルターを作成した。得られたカラーフィルターは、オーバーコートの膜厚に不均一性が認められた。

【0075】さらに、得られたカラーフィルターを使用して、実施例1と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、オーバーコート膜厚の不均一性に基づく表示

不良が観察された。

【0076】比較例2

トリメリット酸無水物 65.05gをγ-ブチロラクトン(b.p.204℃)280gに溶解した後に、γ-アミノプロピルトリエトキシラン 74.95gを添加し、120℃で2時間加熱した。得られた溶液 20gに、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル 7g、o-ジクロロベンゼン(b.p.180.5℃) 42.28g、γ-ブチロラクトン 6.62gを加えて、室温(約23℃)で、2時間攪拌して、熱硬化性樹脂溶液組成物(B2)を得た。

【0077】B2において、沸点190℃以上の溶剤は、32.1%、溶剤に対する熱硬化性樹脂成分の25℃での溶解度は、28gであった。

【0078】オーバーコートとして、上記で得られた熱硬化性樹脂溶液組成物(B2)を使用した以外は、実施例1と同様にしてカラーフィルターを作成した。得られたカラーフィルターは、オーバーコート膜厚は均一であったものの、オーバーコートのハジキによる塗布欠陥が認められた。

【0079】さらに、得られたカラーフィルターを使用して、実施例1と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、オーバーコートの塗布欠陥に基づく表示不良が観察された。

【0080】比較例3

トリメリット酸無水物 65.05gをγ-ブチロラクトン(b.p.204℃)280gに溶解した後に、γ-アミノプロピルトリエトキシラン 74.95gを添加し、120℃で2時間加熱した。得られた溶液 20gに、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル 7g、γ-ブチロラクトン 41.33gを加えて、室温(約23℃)で、2時間攪拌して、熱硬化性樹脂溶液組成物(B3)を得た。

【0081】B3において、沸点190℃以上の溶剤は、100%、溶剤に対する熱硬化性樹脂成分の25℃での溶解度は、130gであった。

【0082】オーバーコートとして、上記で得られた熱硬化性樹脂溶液組成物(B3)を使用した以外は、実施例1と同様にしてカラーフィルターを作成した。得られたカラーフィルターは、オーバーコートの乾燥性が不十分であるため、ハジキによる塗布欠陥が認められた。

【0083】さらに、得られたカラーフィルターを使用して、実施例1と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、オーバーコートの塗布欠陥に基づく表示不良が観察された。

【0084】実施例3

カラーフィルターを作成する際に、着色層の膜厚をすべて1.8μmとし、さらに、各着色層の形成と同時に樹脂ブラックマトリクス上にスペーサーを形成した以外は実施例1と同様にしてカラーフィルターを作成した。な

(10)

17

お、形成したスペーサーは3原色が積層された形態をとっている。

【0085】得られたカラーフィルターについて、実施例1と同様にして、表面形状を観察した結果、表面は非常に平坦であり、膜厚の不均一性、ハジキ等の塗布欠点も認められなかった。

【0086】さらに、得られたカラーフィルターを使用して、スペーサー散布を取りやめた以外は、実施例1と同様の手順により、液晶表示装置を作成したが、表示不

18

良は観察されなかった。

【0087】

【発明の効果】本発明は上述のごとく、膜厚が均一で、平坦化特性に優れたオーバーコートを、塗布欠陥なく形成することが可能となる熱硬化性樹脂溶液組成物を提供することができる。また、本発明のカラーフィルターを使用することにより、液晶表示装置におけるカラーフィルターの欠陥に基づく表示不良の発生を防止することが可能となる。